

REC'D 10 AUG 2004

PCT



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0051840
Application Number

출원년월일 : 2003년 07월 26일
Date of Application JUL 26, 2003

출원인 : 학교법인 포항공과대학교
Applicant(s) POSTECH FOUNDATION

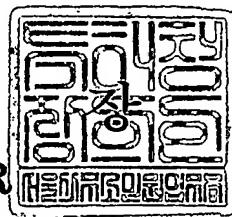
2004년 03월 23일

특허청

COMMISSIONER

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0010
【제출일자】	2003.07.26
【국제특허분류】	C07F
【발명의 명칭】	쿠커비튜릴을 포함하는 고분자, 이를 이용한 정지상 및 컬럼
【발명의 영문명칭】	Polymer comprising cucurbiturils, stationary phase and column using the same
【출원인】	
【명칭】	학교법인 포항공과대학교
【출원인코드】	2-1999-900096-8
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-050323-2
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-006267-7
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김기문
【성명의 영문표기】	KIM,Ki Moon
【주민등록번호】	540629-1018714
【우편번호】	790-330
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화학과 지능 초분자연구단
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	오동현
【성명의 영문표기】	OH,Dong Hyun
【주민등록번호】	740123-1400915
【우편번호】	790-330

【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화학과 지능 초분자연구단		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	나가라잔 에루마이파티 라자고운티		
【성명의 영문표기】	NAGARAJAN, Erumalpatty Rajagounder		
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화학과 지능 초분자연구단		
【국적】	IN		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	고영호		
【성명의 영문표기】	KO, Young Ho		
【주민등록번호】	660702-1036127		
【우편번호】	790-330		
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 지능초 분자연 구단		
【국적】	KR		
【발명자】			
【성명의 국문표기】	사말 샤샤드하르		
【성명의 영문표기】	SAMAL, Shashadhar		
【주소】	경상북도 포항시 남구 효자동 산31번지 포항공과대학교 화학과 지능 초분자연구단		
【국적】	IN		
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대리인 이영필 (인) 대리인 이해영 (인)		
【수수료】			
【기본출원료】	20	면	29,000 원
【가산출원료】	14	면	14,000 원
【우선권주장료】	0	건	0 원
【심사청구료】	0	항	0 원
【합계】	43,000 원		
【감면사유】	학교		
【감면후 수수료】	21,500 원		
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1통		

【요약서】**【요약】**

본 발명은 쿠커비투릴이 결합된 고분자에 관한 것으로, 구체적으로는 대기나 수질오염물질을 제거하는데 유용하며, 생물학적 물질, 유기물질, 무기물질, 알칼리 금속, 중금속, 이온성, 수용성의 생체물질 등을 제거, 분리 및 정제하는데 이용할 수 있는 물질인 쿠커비투릴의 고분자의 제조법과 이를 이용한 다양한 종류의 컬럼 크로마토그래피의 정지상의 제조방법에 관한 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

쿠커비투릴을 포함하는 고분자, 이를 이용한 정지상 및 컬럼{Polymer comprising cucurbiturils, stationary phase and column using the same}

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 쿠커비투릴을 포함하는 고분자, 이를 이용한 정지상 및 컬럼에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 쿠커비투릴이 결합된 고분자, 또는 쿠커비투릴 유도체의 공중합으로 얻어진 고분자 및 이를 이용하여 물질의 분리 및 제거에 사용할 수 있는 정지상 및 컬럼에 관한 것이다.

<2> 일반적으로 컬럼 충진체는 다양한 종류의 피측정 시료에 대하여 분리와 정제를 하는데 있어서 다양한 종류의 컬럼 정지상으로 이용되는 물질을 일컫는다. 현재까지 다양한 종류의 화합물들을 정지상인 실리카겔에 결합시켜 여러가지 컬럼 충진체가 개발되어 왔다. 이중 대표적인 결합 물질로는 크라운에테르(한국특허 제0263872호)와 사이클로덱스트린(미국특허 제4,539,399호) 등이 알려져 있다. 이들은 여러가지 유기 화합물이나 이온화물에 대하여 선택적인 비공유 상호작용을 통해, 컬럼 충진체의 정지상으로 이용되어 다양한 피측정 시료의 분리에 이용되고 있다.

<3> 상기 사이클로덱스트린과 유사하게, 쿠커비투릴이 동공의 친소수성 성질로 인해 다양한 화합물에 대해서 포집 능력을 갖고 있다고 알려져 있다. 그러나 사이클로덱스트린과는 달리 쿠

쿠커비투릴은 동공 입구에 카르보닐 관능기들이 있어, 전하-극성 상호작용, 극성-극성 상호작용과 수소결합도 함께 작용하여 다양한 이온물질과 극성이 큰 물질에 대해서도 포집능력을 갖추게 된다. 따라서 쿠커비투릴은 기체화합물, 지방족화합물, 방향족화합물 등의 다양한 유기물질, 살충제, 제초제, 아미노산, 핵산, 이온화합물, 금속이온, 유기금속이온 등과 같이 다양한 종류의 화합물 등을 포집할 수 있는 능력을 갖고 있다(J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 11316; 유럽특허 1094065; J. Org. Chem. 1986, 51, 1440). 그러나 쿠커비투릴을 용해시키는 용매가 거의 없으며, 쿠커비투릴에 치환기가 없기 때문에 실리카겔이나 고분자와 같은 고체에 공유결합으로 연결하여 사용할 수 있는 등 그 용도가 극히 제한적이었다.

<4> 상기 사이클로덱스트린은 사이클로덱스트린의 고분자를 합성하여 정지상으로 사용한 예들이 보고되었다(USP 5,403,898. 1995년 4월 4일). 이러한 사이클로덱스트린의 고분자를 이용한 정지상은 물에 녹는 다양한 종류의 화합물을 역상컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리가 이루어질 수 있다(USP 5,516,766. 1996년 5월 14일). 그러나 상술한 바와 같이 사이클로덱스트린의 경우 쿠커비투릴에 비해 다양한 종류의 생화학적 물질이나 이온에 대한 비공유결합 능력이 매우 약하므로 그 용도가 제한적이었다.

<5> 한편, 최근에 널리 이용되는 모노리틱 컬럼의 경우 빠른 시간 안에 보다 효과적인 분리가 이루어져 주목을 끌고 있다(USP 6,398,962. 2002년 6월 4일). 그러나 최근까지도 쿠커비투릴의 유도체가 보고되지 않아 쿠커비투릴을 이용한 모노리틱 컬럼의 제조는 연구되지 않고 있다.

<6> 국제출원번호 PCT/DE02/01980호에는 쿠커비투릴과 실리카겔을 용매에 넣고 열을 가하여 물리적으로 쿠커비투릴을 입힌 실리카겔을 제조하고자 하였다. 그러나 이는 공유결합이 아니므로 재생성과 화학적이나 물리적인 안정성의 한계를 지니고 있다. 국제출원번호

PCT/KR02/02213호에는 하이드록시쿠커비투릴의 제조법이 개시되어 있으며, 이 방법을 이용하여 상술한 쿠커비투릴의 단점의 극복이 가능하며, 또한 한국출원번호 2003-008453호에는 쿠커비투릴의 유도체가 실리카겔에 공유결합으로 연결된 컬럼 크로마토그래피의 정지상도 개시되었다. 그러나 현재까지는 쿠커비투릴의 유도체를 고분자에 공유결합으로 연결하여 역상컬럼으로 사용하여 다양한 종류의 수용성 물질의 분리에 이용된 사례는 아직 보고되지 않고 있다.

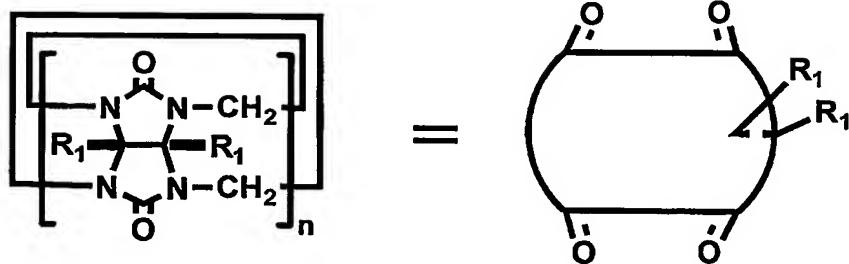
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <8> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 쿠커비투릴이 공유결합된 고분자를 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 쿠커비투릴과 유기 단분자를 함께 공중합하여 제조한 고분자를 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 쿠커비투릴이 포함된 고분자를 입힌 실리카겔, 알루미나 또는 산화티타늄을 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 쿠커비투릴이 공유결합된 고분자, 쿠커비투릴이 공중합된 고분자, 및 쿠커비투릴이 유기 단분자와 공중합된 고분자를 입힌 실리카겔, 알루미나, 산화티타늄 등의 상기 물질들을 이용하여 화합물을 분리하는데 사용하기 위한 컬럼용 정지상을 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<12> 본 발명의 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,
 <13> 말단 치환기를 갖는 입자형 고분자와 하기 화학식 1의 쿠커비투릴이 공유결합된 고분자
 를 제공한다.

<14> 【화학식 1】



<15> (식중, $n=4$ 내지 20의 정수이며, R_1 은 각각 독립적으로 말단이 불포화결합인 C_2-C_{20} 의 치환 또는 비치환된 알케닐옥시기, C_2-C_{20} 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 카르복시알킬설파닐옥시기, C_2-C_8 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 카르복시알킬옥시기, C_1-C_8 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 아미노알킬옥시기, 또는 C_1-C_8 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 하이드록시알킬옥시기, C_2-C_8 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 에폭시알킬옥시기를 나타낸다)

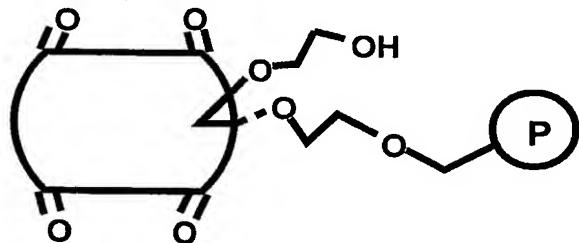
<16> 본 발명에서 상기 화학식 1의 쿠커비투릴이 공유결합된 고분자를 제조하기 위해서 사용된 고분자로서 대표적인 것으로는 다양한 치환기를 말단에 지니고 있는 입자형 고분자들이다. 이와 같은 입자형 고분자는 컬럼충진제의 목적으로 사용되는 고분자들이며, 이들은 특히 말단에 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 아미노기, 에폭시기, 카르복실기, 티올, 이소시아네이트, 티오이소시아네이트 등의 작용기를 가지고 있는 고분자 등이고, 구체적인 예로는 염소기를 가

지고 있는 메리필드 고분자, XAD(상품명) 고분자를 염소와 반응시켜 제조한 클로로기를 지난 XAD(상품명) 고분자 입자 등이 있다.

:17> 또한 컬럼충진제로 사용시 균등한 결과를 얻기 위해 본 발명에서는 5 내지 $300\mu\text{m}$ 의 영역 중 소정 평균 입자 크기를 갖는 입자형 고분자를 사용하는 것이 바람지하다. 이와 같은 입자형 고분자와 상기 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체는 다양한 유기반응을 통하여 공유결합으로 연결될 수 있다. 이와 같은 공유결합으로서는 에테르결합, 설파닐결합, 아미노결합, 에스테르결합, 아미드 결합, 티오아미드결합, 우레아 결합 등을 예로 들 수 있으며, 이와 같은 반응에 대해서는 이하에서 보다 상세히 설명하기로 한다.

:18> 상기와 같이 말단에 다양한 작용기를 갖는 입자형 고분자와 상기 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체와의 화학반응을 통한 다양한 형태의 공유결합을 통해 쿠커비투릴이 고분자에 연결된 물질로서 하기 화학식 2 내지 4의 화합물을 예로 들 수 있다.

:19> 【화학식 2】



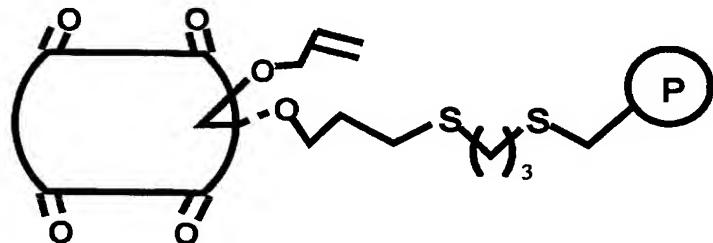
:20> 상기 식중, 쿠커비투릴 유도체는 화학식 1에서 $n=4-20$ 이며, 고분자 입자 P는 고분자 잔기로서 표면에 할로겐 작용기를 지니고 있는 고분자 입자를 사용하여 얻어지는 것이다. 상기 화학식 2의 화합물은 상기 화학식 2의 쿠커비투릴과 고분자입자가 에테르기로 연결될 수 있다.

:21> 상기 화학식 2의 화합물을 제조하기 위해서는, 먼저 상기 화학식 1의 화합물에서 $R_1=2-$ 하이드록시에틸옥시기를 지난 쿠커비투릴과 반응용매에서 하루간 방치한 고분자 입자를 염기하

에 60°C 이상의 고온에서 20시간 이상 교반한 후 물과 아세톤으로 세척하여 제조할 수 있다. 상기 반응은 염기의 존재하에 실행되며, 이때 사용되는 고분자 입자는 클로로, 요오드, 브롬기 등의 할로겐 작용기를 표면에 지니고 있는 고분자로 구체적인 예로는 메리필드 고분자를 들 수 있으며, 염기는 탄산칼륨, 염화칼륨, 염화나트륨, 탄산나트륨, 피리딘 등의 다양한 종류의 염기를 이용할 수 있고, 디메틸설폴사이드나 디메틸포름아미드 또는 물 용매하에서 이루어진다.

22> 상기 화학식 2의 화합물 이외에도 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 쿠커비투릴이 고분자와 공유결합된 고분자의 예로서 하기 화학식 3의 화합물을 예로 들 수 있다.

23> 【화학식 3】

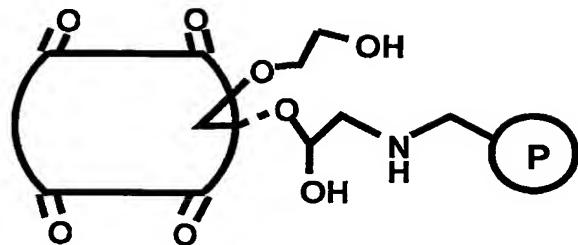


24> 상기 화학식 3의 화합물은 설파닐 결합에 의해 상기 화학식 1의 R_1 =쿠커비투릴과 말단 치환기를 갖는 입자형 고분자 P를 공유결합시켜 얻어진 것으로서, 티울기를 지니고 있는 고분자 P와 화학식 1의 쿠커비투릴에서 R_1 이 알릴옥시기인 쿠커비투릴과의 라디칼 반응을 통하여 이루어진다. 이때 라디칼 반응은 자외선을 조사하거나 AIBN과 같은 라디칼 개시제를 이용하여 수행된다. 이때 사용되는 용매는 메탄올과 클로로포름 또는 아세토니트릴 등의 유기 용매가 사용될 수 있다.

25> 상기 화학식 2 또는 3의 화합물 이외에도 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 쿠커비투릴이 고분자와 공유결합된 고분자의 예로서 하기 화학식 4의 화합물을 예로 들 수 있다.

26> <화학식 4>

<27>

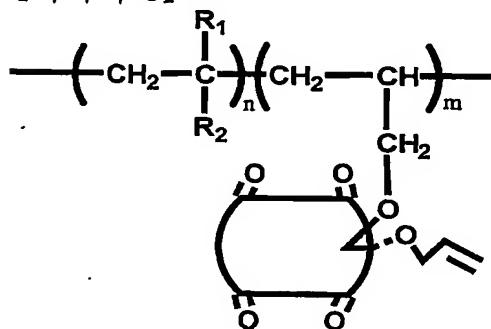


<28> 상기 화학식 4의 화합물은 아민기에 의해 상기 화학식 1의 쿠커비투릴과 고분자를 공유 결합시켜 얻어진 것으로서, 치환 또는 비치환된 아미노기를 말단에 지니고 있는 고분자 P와 화학식 1에서 R_1 이 C_2-C_8 의 에폭시기인 쿠커비투릴과의 반응을 통하여 이루어진다. 이때 트리에틸아민, 피리딘과 같은 염기를 사용하거나 염기를 사용하지 않고 $50^{\circ}C$ 이상의 고온에서 반응시킬 수 있다.

<29> 이때 사용되는 용매는 디메틸포름아미드, 디메틸설폐사이드 등의 다양한 유기용매가 사용될 수 있다. 반응이 완료된 후에는 에폭시기를 1M 염산 수용액으로 처리하여 가수분해하여 상기 화학식 4의 쿠커비투릴 유도체가 아민 그룹으로 연결된 입자형 고분자를 더 제조하는 것도 가능하다.

<30> 본 발명의 다른 기술적 과제를 이루기 위해 본 발명에서는 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체와 단분자의 공중합 반응으로 제조한 하기 화학식 5 및 6의 고분자를 제공한다.

31) 【화학식 5】



<32> 상기 식중 n 및 m 은 단분자의 개수를 의미하며, n 은 100 내지 10,000의 정수를 나타내고, m 은 10 내지 5000의 정수를 나타내며, R_1 과 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 카르복실기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 할로겐원자, 시아노기, 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 아미노알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 하이드록시알킬기, 탄소수 2 내지 10의 치환 또는 비치환된 알케닐기, 수소 등을 포함한다.

<33> 상기 화학식 4의 화합물에서 사용된 쿠커비투릴은 상기 화학식 1에서 n 이 4 내지 20 사이인 것이 바람직하다. 또한 상기 화학식 4의 화합물에서 바람직한 R_1 및 R_2 로서는, R_1 은 수소이며, R_2 는 페닐; R_1 은 수소이며, R_2 는 카르복실산 또는 아미드; R_1 은 메틸이며, R_2 는 카르복실산 또는 아미드; R_1 은 수소이며, R_2 는 메틸에스테르; 또는 R_1 은 수소이며, R_2 는 피롤리디논인 경우가 바람직하다.

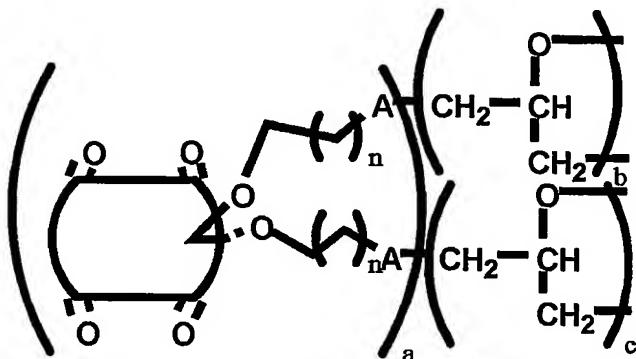
<34> 상기 고분자를 합성하기 위해서는 상기 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체에서 R_1 이 알릴옥시기인 쿠커비투릴과 상기 화학식 4의 화합물에서 단분자($R_1R_2C=CH_2$; R_1 및 R_2 는 상기 정의한 바와 같다)와의 공중합 반응을 통하여 제조된다. 여기서 사용된 단분자는 상기 설명한 바와 같은 치환체를 지닌 알켄화물을 포함하며, 구체적인 예로는 스티렌, 아크릴산, 메타아크릴산, 비닐피롤리디논, 아크릴산메틸에스테르, 디비닐벤젠, 아크릴아미드 등을 예로 들 수 있다. 상기 고분자의 제조를 위해서는 알릴옥시쿠커비투릴 1몰에 대하여 상기 단분자를 5 내지 50몰의 비율 중에서 용도에 따라 적절히 선택하여 적절한 용매하에서 라디칼 개시제를 사용하여 10 내지 20시간 동안 교반하여 합성할 수 있다.

<35> 이때 용매는 물이나 다양한 유기용매를 사용할 수 있다. 유기용매를 사용하는 경우 바람직하게는 아세토니트릴과 틀루엔을 100 : 0 내지 1000의 조성으로 사용할 수 있으며, 용도에 따라 입자의 크기를 고려하여 상기 유기용매의 조성을 결정할 수 있다.

36> 상기 화학식 5의 고분자를 제조하기 위하여 사용되는 라디칼 개시제로서는 다양한 종류의 라디칼 개시제가 이용될 수 있으며, 바람직하게는 AIBN, $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, 벤조일페록시드 등을 사용할 수 있다. 상기 반응은 60 내지 80°C의 고온에서 질소나 아르곤 등의 기체로 총진하여 반응시킨다.

37) 상기 화학식 5의 고분자를 제조하는 과정 중에서 공중합 반응으로서는 통상적인 이중결합의 공중합 반응을 아무 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 라디칼 반응, 그루브(Grubb) 촉매 반응, 메탈로센 반응 등을 사용할 수 있다.

388 [화학식 6]



39> 상기 식에서 A는 NH 또는 0이고 $n=1$ 내지 8이며, a는 10 내지 2000 이하의 정수이며, b 와 c는 100 내지 10,000 이내의 정수이다. 상기 고분자에서 반복되는 단분자의 개수로서 50 내지 5000의 정수를 각각 나타낸다.

40> 상기 화학식 6의 고분자를 제조하기 위해서는 상기 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체에서 R_1 은 C_2-C_9 의 알킬기를 갖는 아미노알킬옥시 또는 하이드록시알킬옥시기를 갖는 쿠커비투릴과

에피클로로히드린이나 에피브로모히드린과 염기하에서 공중합 반응을 통하여 합성할 수 있다. 상기 공중합 반응은 디메틸포름아미드, 디메틸포름설록시드, 에탄올, 물 등과 같은 용매 중에서 선택하여 사용할 수 있으며, 피리딘, 트리에틸아민, 탄산칼륨 등의 염기 또는 염기 없이 30 내지 60°C에서 반응을 진행할 수 있다.

:41> 상기 쿠커비투릴 유도체와 단분자의 공중합 반응을 이용한 고분자의 제조는 상기 화학식 5 및 6의 화합물을 포함하여 다양한 쿠커비투릴 유도체와 다양한 형태의 단분자와의 알려져 있는 공중합 반응을 통해 다양한 형태의 고분자입자의 제조가 가능함은 당업자라면 누구나 이해할 수 있을 것이다.

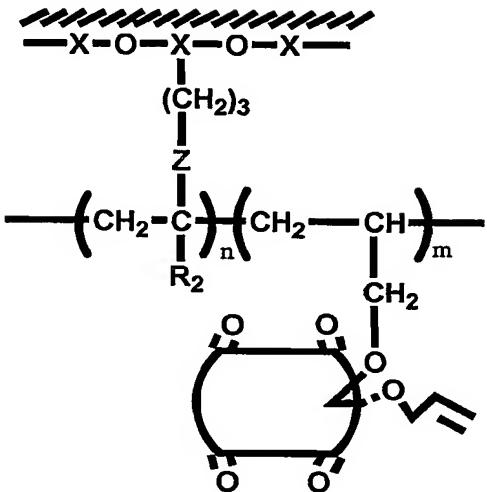
:42> 본 발명의 또 다른 기술적 과제를 이루기 위해 본 발명에서는 상기 화학식 5 및 6으로 구성된 고분자를 알루미나, 실리카겔 또는 산화티타늄에 입힌 물질을 제공한다.

:43> 상기 화학식 5 및 6에서 제조된 고분자를 용도에 따라 선택하여 용해되는 용매에 녹인 후, 실리카겔, 산화티타늄이나 알루미나를 이 용액에 넣은 후 20 내지 40시간 동안 밀봉된 상태에서 교반하여 준다. 반응 후 이 용액을 원심분리기를 사용하거나 필터를 사용하여 고분자 용액을 제거하고, 남아 있는 실리카겔이나 알루미나 또는 산화티타늄을 사용한 용매로 수회에 걸쳐 세척한다. 이때 사용되는 용매는 아세토니트릴, 아세톤, 물, 디메틸설록시드 등을 선택적으로 이용할 수 있다.

:44> 본 발명의 또 다른 기술적 과제를 이루기 위해 본 발명에서는 상기 화학식 5로 구성된 고분자를 산화티타늄, 알루미나나 실리카겔에 공유결합으로 연결한 하기 화학식 7의 화합물을 제공한다.

<45> <화학식 7>

<46>

<47> 상기 화학식에서 n 과 m 은 상기 고분자에서 반복되는 단분자의 개수로서 n 은 100 내지 10000의 정수를 나타내며 m 은 10 내지 5000 이하의 정수를 나타낸다. 사용된 쿠커비투릴은 상

기 화학식 1에서 n 이 4 내지 20사이이며, 상기 화학식에서 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 카르복실기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 할로겐원자, 시아노기, 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 아미노알킬기, 수소 등을 포함하며, X 는 Si, Al, 또는 Ti이며 Z 는 아미드, 에스테르, 에테르, 우레아, 티오우레아, 아민, 에테르 등을 포함한다.

<48> 상기 화합물 중 $X=Si$ 인 실리카 겔의 제조를 위해서는 말단에 아민, 이소시아네이트, 이소티오시아네이트, 티올, 하이드록시, 카르복실산 등을 포함하는 탄소수 3 내지 10의 작용기가 연결된 실리카겔과 상기 화학식 5의 R_2 가 각각 카르복실기, 탄소수 2내지 10의 아민, 하이드록시기, 알케닐기 고분자를 사용한다. 보편적인 공유결합 연결방법을 통해 고분자와 실리카겔을 적절하게 연결한다.

<49> 이중 예를 들어 아미노프로필기가 있는 실리카겔과 상기 화학식 5의 고분자에서 R_1 이 카르복실산인 고분자를 아미드 결합반응을 통하여, 화학식 5에서 R_1 이 카르복실산인 쿠커비투릴의 고분자가 아미드 결합을 통해 실리카겔에 공유결합으로 연결된 상기 화학식 7의 $X=Si$ 인 실리카겔을 제조할 수 있다.

<50> 상기 아미드 결합반응은 디시클로헥실카르보디아미드나 1-[3-(디메틸아미노) 프로필-3-에틸카르보다이아미드 등을 이용하여 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디메틸설폐시드 또는 물에서 2 내지 20시간 동안 교반하여 제조한다. 상기 화학식 7의 실리카겔의 제조는 알루미나에 대하여 상기 기술한 바와 같은 방법에 따라 아미노프로필기가 도입된 알루미나와 상기 화학식 5의 쿠커비투릴의 고분자가 아미드 결합으로 공유결합되어 화학식 7에서 $X=Al$ 인 알루미나를 제조할 수 있다. 이와 같은 방법으로 화학식 7에서 $X=Ti$ 인 산화티타늄도 제조할 수 있다. 또한, 이를 응용하여 쿠커비투릴의 유도체 또는 쿠커비투릴의 고분자를 공유결합으로 연결한 유리솜, 여과지, 셀룰로우즈 등의 다양한 용도의 필터재료에 제조에 응용할 수 있다.

51> 본 발명의 또 다른 기술적 과제를 이루기 위해 본 발명에서는 상기 화학식 5 및 6으로 나타낸 고분자로 구성된 모노리틱 컬럼과 그 제조방법을 제공한다.

52> 본 발명에서 제공하는 모노리틱 컬럼의 첫번째 제조방법인 고분자로만 구성되어 있는 모노리틱 컬럼의 제조를 위해서는 컬럼관에 탄소원자수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기가 있는 단분자와 상기 화학식 1에서 R_1 이 알릴옥시기인 알릴옥시쿠커비투릴을 용매에 녹인 후, 이 용액에 고분자의 동공 크기를 결정하는 포로젠(porogen)을 넣고, 전체 반응물질에 대비 0.2-5%의 질량비에 해당하는 라디칼 개시제를 넣은 후 한쪽 끝을 밀봉한 직경 4 내지 12mm, 길이 30 내지 100mm의 스테인레스강의 컬럼관에 넣은 후, 다른 쪽 끝을 밀봉하여 60 내지 80°C의 온도로 15 내지 30시간 동안 교반한다. 반응 후, 이소프로판을, 메탄올, 물 등의 용매를

분당 0.1-10mL의 속도로 흘려주어 세척함으로써 모노리틱 컬럼관을 제작한다. 이때 사용되는 단분자는 탄소원자수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기를 가진 화합물로서, 바람직하게는 아크릴아미드, 아크릴산, 메타아크릴산, 메타크릴아미드, 비닐피롤리디논, 스티렌, 메틸렌비스아크릴아미드, 메타아크릴부틸에스테르 등을 하나 또는 두개 이상을 함께 사용하여, 용매로는 디메틸설폐시드, 디메틸포름아미드 등이 사용되고, 포로젠으로는 C₂-C₁₈의 일차알콜, 메틸렌클로라이드, 클로로포름 등이 사용되며, 라디칼 개시제는 AIBN, K₂S₂O₈, 암모늄퍼설페이트, 벤조일퍼옥시드 등이 사용된다.

53> 본 발명에서 제공하는 모노리틱 컬럼의 두번째 제조방법은 모세관의 내부에 탄소수 3내지 20의 알케닐기를 포함하는 실란을 아세톤에 녹여 10 내지 30분간 흘려준 후 양끝을 봉입하고, 10 내지 30시간이 지난 후 모세관의 내부를 아세톤과 물로 세척한 후 라디칼 개시제와 알케닐기를 지니고 있는 단분자, 상기 화학식 1에서 R₁이 알릴옥시기인 알릴옥시쿠커비투릴 등을 물 또는 물과 아세톤의 혼성용매에 녹여 봉입한 후, 모세관의 양쪽 끝을 막고 상온에서 10 내지 30시간 동안 중합반응을 진행한다. 이어서 물과 메탄올, 아세토니트릴 등의 용매로 세척하여 모노리틱 컬럼을 제조한다.

54> 본 발명의 또 다른 기술적 과제를 이루기 위해서 본 발명에서는 상기 화학식 2 내지 6의 고분자를 정지상으로 이용하는 컬럼 크로마토그래피의 정지상의 제조방법을 제공한다.

55> 본 발명에서는 상기 화학식 2 내지 6에서 도시되었으며 상술한 바에 따라 쿠커비투릴의 유도체를 이용하여 다양한 치환기가 표면에 있는 고분자 입자의 공유결합으로 연결시키고, 다양한 종류의 단분자와 공중합 반응을 통해 고분자를 제조하였으며, 제조한 쿠커비투릴의 고분자를 실리카겔, 알루미나, 산화티타늄 등에 입히거나, 공유결합으로 연결시킨 물질을 제공할 수 있다.

<56> 상기 화학식 2 내지 6의 쿠커비투릴의 고분자 및 이러한 고분자들이 연결된 실리카겔, 알루미나, 산화티타늄을 컬럼 크로마토그래피의 컬럼판에 충진하여 컬럼의 정지상을 제조한다. 이와 같은 방법으로 제조된 고분자는 직접적으로 컬럼 크로마토그래피의 정지상으로 제조가 가능하며, 고분자를 입히거나, 공유결합으로 연결한 실리카겔, 알루미나, 산화티타늄 역시 컬럼 크로마토그래피의 정지상으로 제조하는 것이 가능하다. 상기 제시한 컬럼크로마토그래피의 정지상은 HPLC, GC, CE, CEC 등의 특정한 컬럼크로마토그래피의 충진제로 직접적인 이용이 가능하며, 이러한 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 알칼리 금속과 그 동위원소의 분리; 중금속의 제거 또는 분리; 수질오염물질, 대기오염물질의 제거; 단백질, 폴리펩티드, 생체물질 등의 분리와 정제 등에 유용하게 사용할 수 있다.

<57> 상기 본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서, 탄소원자수 1 내지 20의 알킬기는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함하며, 바람직하게는 1 내지 약 12개의 탄소원자를 갖는 직쇄형 또는 분지형 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 알킬기는 1 내지 6개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬이다. 이와 같은 알킬기의 예로서는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, t-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있다. 1 내지 3개의 탄소원자를 갖는 저급 알킬 라디칼이 더욱 더 바람직하다. 이와 같은 알킬기에서 하나 이상의 수소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의 수소원자는 다른 치환기, 예를 들어 할로겐원자, 아미노기, 탄소원자수 1 내지 10개의 알킬아미노기, 니트로기, 히드록실기, 카르복실기 시아노기, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소원자수 4 내지 36의 헤테로사이클기, 탄소원자수 6 내지 30의 아릴기 또는 탄소원자수 4 내지 30의 헤테로아릴기로 치환될 수 있다.

<58> 상기 본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서, 탄소원자수 6 내지 30 개의 아릴기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 탄소원자수 6 내지 30개의 카보사이클 방향족 시스템을 의미하며 상기 고리들은 펜던트 방법으로 함께 부착되거나 또는 융합될 수 있다. 아릴이라는 용어는 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸, 인단 및 비페닐 (biphenyl)과 같은 방향족 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 아릴은 페닐이다. 이와 같은 아릴기에서 하나 이상의 수소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의 수소원자는 다른 치환기, 예를 들어 할로겐원자, 아미노기, 니트로기, 히드록실기, 카르복실기 시아노기, 탄소원자수 1 내지 10 개의 알킬아미노기, 탄소원자수 1 내지 10개의 알킬기, 탄소원자수 1 내지 10개의 할로알킬기, 탄소원자수 1 내지 10의 알콕시기, 또는 탄소원자수 2 내지 10의 알케닐기로 치환될 수 있다.

<59> 본 발명에 따른 화합물에서 사용되는 치환기의 정의 중에서 탄소원자수 4 내지 30개를 갖는 헤테로사이클기는 치환, 부분적 치환 및 비치환된 헤테로원자-함유 고리모양 라디칼을 포함하며, 상기 헤테로원자는 질소, 황, 실리콘, 인 및 산소에서 선택될 수 있다. 포화된 헤테로사이클기(예를 들어 피롤리디닐, 이미다졸리디닐, 피페리디노, 피페라지닐); 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로모노사이클기(예를 들어 몰포리닐); 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 포화된 3 내지 6-원 헤테로모노사이클기(예를 들어 티아졸리디닐)를 들 수 있다. 부분 포화된 헤테로시클릴 라디칼의 예로서는 디히드로티오펜, 디히드로피란, 디히드로퓨란, 및 디히드로티아졸을 들 수 있다. 헤테로아릴기로도 칭해지는 불포화 헤테로사이클기의 예로서는 피롤릴, 피롤리닐, 이미다졸릴, 피라졸릴, 2-피리딜, 3-피리딜, 4-피리딜, 피리미딜, 피라지닐, 피리다지닐, 트리아졸릴와 같은 1 내지 4 질소원자를 포함하는 불포화된 5 내지 6원 헤�테로모노사이클기(예를 들어

4h-1,2,4-트리아졸릴, 1h-1,2,3-트리아졸릴, 2H-1,2,3-트리아졸릴); 인돌릴, 이소인돌릴, 인도
릴지닐, 벤즈이미다졸릴, 쿠놀릴, 이소쿠놀릴, 인다졸릴, 벤조트리아졸릴, 테트라졸로피리다지
닐 등의 1 내지 5 질소원자를 포함하는 불포화된 축합 헤테로사이클기(예를 들어 테트라졸로
[1,5-b]피리다지닐); 피라닐, 2-퓨릴, 3-퓨릴 등의 산소를 포함하는 불포화 3 내지 6-원 헤테
로모노사이클기; 2-티에닐, 3-티에닐 등의 황 원자를 함유하는 불포화 5 내지 5-원 헤테로모노
사이클기; 옥사졸릴, 이속사졸릴, 옥사디아졸릴 등의 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자
를 포함하는 불포화 5- 내지 6-원 헤테로모노사이클기(예를 들어 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,3,4-
옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴); 1 내지 2 산소원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불
포화 축합 헤테로사이클기(예를 들어 벤족사졸릴, 벤족사디아졸릴); 티아졸릴, 티아디아졸릴
등의 1 내지 2 황원자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 5 내지 6-원 헤테로모노사이클
기(예를 들어 1,2,4-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴); 1 내지 2 황원
자 및 1 내지 3 질소원자를 포함하는 불포화 축합 헤테로사이클기(예를 들어 벤조티아졸릴, 벤
조티아디아졸릴) 등을 들 수 있다. 상기 용어는 또한 헤테로사이클 라디칼

이 아릴 라디칼과 융합된 라디칼을 포함한다. 이와 같은 융합된 2환식 라디칼의 예로서는 벤조 퓨란, 벤조티오펜 등을 들 수 있다. 상기 헤테로사이클기는 저급알킬, 할로겐원자, 히드록시, 옥소, 아미노 및 저급 알킬아미노와 같은 1 내지 3 치환체를 가질 수 있다. 바람직한 헤테로사이클기를 라디칼은 5 내지 10원 융합 또는 비융합 라디칼을 포함한다. 더욱 바람직한 헤테로아릴기의 예로서는 벤조퓨릴, 2,3-디히드로벤조퓨릴, 벤조티에닐, 인돌릴, 디히드로인돌릴, 크로마닐, 벤조피란, 티오크로마닐, 벤조티오피란, 벤조디옥솔릴, 벤조디옥사닐, 피리딜, 티에닐, 티아졸릴, 옥사졸릴, 퓨릴, 및 피라지닐을 들 수 있다. 더욱 더 바람직한 헤테로아릴 라디칼은 황, 질소 및 산소에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 티에닐, 퓨라닐, 피롤릴, 티아졸릴, 옥사졸릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 이속사졸릴, 이소티아졸릴, 피리딜, 피페리딜 및 피라지닐에서 선택된 5- 또는 6-원 헤테로아릴이다.

60> 상기 본 발명의 화합물에서 사용되는 치환기인 알케닐기는 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 탄소수 3 내지 20의 직쇄형 또는 분지형일 수 있는 지방족 탄화수소기를 의미한다. 바람직한 알케닐기는 쇄 내에 2 내지 12개의 탄소원자를 가지며, 더욱 바람직하게는 쇄 내에 2 내지 6개의 탄소원자를 갖는다. 분지형은 하나 이상의 저급알킬 또는 저급알케닐기가 알케닐 직쇄에 부착된 것을 의미한다. 이러한 알케닐기는 치환되지 않거나, 할로, 카르복시, 히드록시, 포밀, 설포, 설피노, 카바모일, 아미노 및 이미노를 포함하지만, 이들에 제한되지 않는 하나 이상의 기에 의해 독립적으로 치환될 수 있다. 이와 같은 알케닐기의 예로서는 에테닐, 프로페닐, 카르복시에테닐, 카르복시프로페닐, 설피노에테닐 및 설포노에테닐 등이 있다.

61> 본 발명에서 제시된 쿠커비투릴의 유도체를 이용한 고분자의 합성과 정지상으로서의 제조법에 대해 이해하는 사람은 본 발명에서 제공되는 쿠커비투릴의 고분자의 제조방법과 이러한

고분자를 이용한 다양한 컬럼충진제의 합성법과 다양한 종류의 컬럼크로마토그래피의 정지상의 제조방법에 대해 본 발명에서 기술한 내용을 이용하여 보다 다양한 종류의 고분자의 제조와 이를 이용한 컬럼 크로마토그래피의 정지상의 제조방법을 이해할 수 있다.

<62> 실시예

<63> 본 발명에서 제공하는 다양한 고분자의 합성방법과 모노리틱 컬럼의 제조법을 보다 구체적으로 제공하기 위해 본 발명에서는 아래와 같이 실시예를 제공한다.

<64> 실시예 1. 쿠커비투릴이 에테르 결합으로 연결된 고분자입자의 제조

<65> 메리필드 고분자입자(100 내지 200메쉬, 1 mmol/g C1) 1g(1mmol)을 디메틸설폐시드 120mL에 넣은 후 20시간동안 교반하였다. 상기 화학식 1에서 n=6, R₁=알릴옥시기인 알릴옥시쿠커비투[6]릴 17g(10mmol)을 넣은 후, 탄산칼륨 276mg(2mmol)을 가한 후 60°C에서 20시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면, 디메틸설폐시드, 물, 메탄올, 아세톤, 디에틸에테르로 각각 2회 씩 세척하여 상기 화학식 2의 105μm/g의 쿠커비투릴이 에테르 결합으로 연결된 입자형 고분자를 제조하였다.

<66> ¹³C-CP MAS NMR(300MHz) δ 154.2, 143.2, 139.5, 133.2, 128.4, 120.5, 119.3, 118.7, 98.5, 69.5, 43.2, 42.2, 39.6, 29.5.

<67> 원소 분석 C 83.03%, N 3.38%, H 7.01%

<68> 실시예 2. 쿠커비투릴과 스티렌이 공중합된 고분자의 제조

<69> 상기 화학식 1에서 $n=6$, R_1 =알릴옥시기인 알릴옥시쿠커비투[6]릴 170mg(0.1mmol)과 스티렌 120 μ l를 아세톤 5mL와 물 5mL의 혼성용매에 녹인 후 $K_2S_2O_8$ 3 mg을 가하고, 질소 하에서 반응용액을 75°C 하에서 24시간 교반하였다. 반응이 종료된 후, 물, 아세톤, 메탄올, 디에틸 에테르로 각각 3회씩 세척하여 상기 화학식 5에서 R_1 은 수소이며 R_2 는 폐닐기인 200 μ mol/g의 쿠커비투릴과 스티렌이 공중합된 고분자를 제조하였다.

<70> ^{13}C -CP MAS NMR(300MHz) δ 156.1, 146.2, 143.3, 140.5, 138.5, 131.9, 128.4, 122.5, 119.3, 117.3, 97.4, 71.2, 68.5, 48.2, 42.2, 39.6, 29.5.

<71> 원소 분석 C 82.03%, N 6.71%, H 8.71%

<72> 실시예 3. 쿠커비투릴 고분자를 입힌 실리카겔의 제조

<73> 상기 실시예 2에서 제조한, 상기 화학식 5에서 R_1 이 수소이며, R_2 는 폐닐기인 쿠커비투릴과 스티렌이 공중합된 고분자 200mg을 5mL의 디메틸설폭시드에 용해하였다. 실리카겔 100mg을 이 용액에 넣고 질소로 충진한 후 밀봉하고 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결된 후 원심분리기를 이용하여 용매와 용매에 용해된 고분자를 제거한 후, 디메틸설폭시드, 물, 메탄올, 아세톤, 에테르 등의 용매로 2회씩 원심분리기를 통해 실리카겔을 세척하여 쿠커비투릴 고분자를 입힌 실리카겔을 제조하였다.

<74> 실시예 4. 쿠커비투릴 고분자가 공유결합으로 연결된 실리카겔의 제조

<75> 상기 화학식 5에서 R_1 이 수소이며, R_2 는 카르복실산이고, 쿠커비투릴은 상기 화학식 1에서 $n=6$ 인 화학식 5의 고분자 100mg(3.15mmol/g의 카르복실산, 315 μ mol)을 디메틸설폭시드

10mL에 녹인 후, 아미노프로필기가 부착된 실리카겔 100mg(1.35mmol/g의 아민그룹, 135 μ mol)을 넣고, 1-[3-(디메틸아미노) 프로필-3-에틸카르보다이이미드 39mg(200 μ mol)을 넣은 후 상온에서 20시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 후, 디메틸설폭시드, 물, 메탄올, 아세톤, 디에틸에테르로 3회씩 세척하여 화학식 7에서 X가 Si인 458 μ mol/g의 쿠커비투릴의 고분자가 공유결합으로 연결된 실리카겔을 제조하였다.

:76> ^{13}C -CP MAS NMR(300MHz) δ 184.5, 156.1, 138.5, 122.5, 119.3, 97.4, 71.2, 42.2, 29.5.

:77> 원소 분석 C 31.83%, N 16.43%, H 6.71%

:78> 실시예 5. 쿠커비투릴이 공중합된 모세관 모노리틱 컬럼의 제조

:79> 직경이 100 μ m이며 길이가 50cm 인 모세관의 내부를 0.2M의 수산화나트륨 수용액을 30분, 0.2M의 염산 수용액을 30분, 중류수를 30분간 흘려주어 세척하였다. 3-(트리메톡시실릴)프로필메타아크릴레이트를 아세톤에 30%의 부피비율로 만든 용액을 15분간 흘려준 후, 모세관의 양끝을 봉입하고 상온에서 15시간동안 방치하였다. 모세관의 내부를 메탄올과 물로 세척하였다. 피페라진 디아크릴아미드 0.2mg(0.001mmol), 아크릴아미드 7.1mg(0.1mmol), 상기 화학식 1에서 n=6, R₁=알릴옥시기인 알릴옥시쿠커비투[6]릴 17mg(0.01mmol)을 pH 7의 50mM의 포스페이트 버퍼용액 3mL에 녹인 후 질소기체로 공기를 제거하고, 10 μ l의 10% 암모늄페설페이트와 10 μ l의 10% 테트라메틸에틸렌디아민을 가하였다. 이 용액을 모세관의 내부에 채워 넣고 모세관의 양끝을 봉입한 후, 상온에서 20시간 동안 방치하였다. 공중합 반응이 종결되면 중류수를 30분간

150bar의 압력으로 흘려주어 세척함으로써 쿠커비투릴이 공중합된 모세관 모노리틱 컬럼을 제조하였다.

80> 실시예 6. 쿠커비투릴의 고분자를 이용한 컬럼의 제조

81> 상기 화학식 2 내지 6으로 나타낸 쿠커비투릴의 고분자 실리카겔이나 산화티타늄, 알루미나 400mg을 메탄을 10mL에 가하였다. 10분간 고주파를 가한 후, 직경 8mm이며 길이가 4.5cm인 컬럼관의 한쪽 끝을 유리솜으로 봉입한 후 위 용액을 흘려주어 쿠커비투릴의 고분자 또는 실리카겔을 채웠다. 정지상이 채워진 컬럼관을 수회에 걸쳐 메탄을, 아세톤, 디에틸에테르로 세척 후 건조하여 컬럼크로마토그래피에 사용가능한 컬럼을 제조하였다.

【발명의 효과】

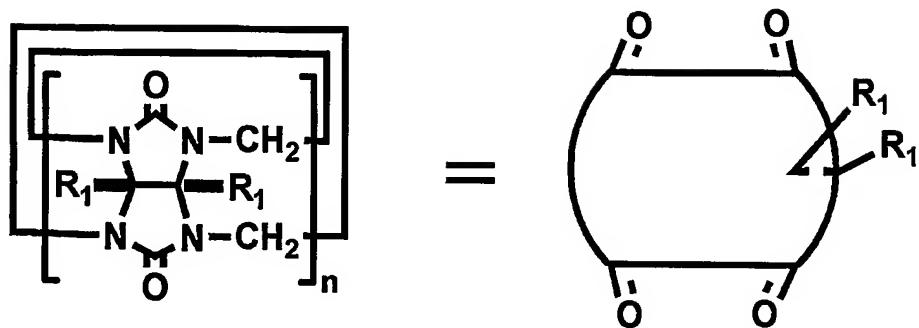
82> 주인 분자로서 쿠커비투릴은 수용액상에서 다양한 종류의 손님 분자와 우수한 비공유 결합능력을 보여주므로, 이러한 쿠커비투릴을 통하여 제조한 고분자를 이용하여 역상컬럼 크로마토그래피의 정지상으로 이용하거나 그 효용성이 점차 인정받고 있는 모노리틱 컬럼에 사용된다면 기존에 발표된 쿠커비투릴이 연결된 실리카겔보다 효과적인 정지상으로 이용이 가능하여 보다 광범위한 수용성 물질의 분리에 유용하게 이용될 수 있다. 따라서 본 발명에서는 쿠커비투릴의 유도체를 통하여 합성된 고분자를 이용하여 다양한 종류의 역상 컬럼 크로마토그래피의 정지상을 제조하는데 이용하고, 모노리틱 컬럼의 제작법을 제공하여 오염물질, 이온화물, 생물학적 물질, 다양한 종류의 유기물질과 무기물질, 금속 이온 등의 제거 또는 분리에 이용할 수 있는 방법을 제공할 수 있게 된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

반응성 말단 치환기를 갖는 입자형 고분자와 하기 화학식 1의 쿠커비투릴이 공유결합된 것을 특징으로 하는 고분자.

<화학식 1>



(식중, $n=4$ 내지 20의 정수이며, R_1 은 각각 독립적으로 말단이 불포화결합인 C_2-C_{20} 의 치환 또는 비치환된 알케닐옥시기, C_2-C_{20} 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 카르복시알킬설파닐옥시기, C_2-C_8 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 카르복시알킬옥시기, C_1-C_8 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 아미노알킬옥시기, 또는 C_1-C_8 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 하이드록시알킬옥시기, C_2-C_8 의 치환 또는 비치환된 알킬기를 갖는 에폭시알킬옥시기를 나타낸다)

【청구항 2】

제1항에 있어서, 반응성 말단 치환기가 할로겐 원자, 치환 또는 비치환된 아미노기, 에폭시기, 카르복실기, 티올기, 이소시아네이트기, 또는 티오이소시아네이트기인 것을 특징으로 하는 고분자.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 반응성 말단 치환기를 갖는 입자형 고분자가 메리필드 고분자 또는 XAD 고분자인 것을 특징으로 하는 고분자.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 입자형 고분자의 평균 입경이 5 내지 $300\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 고분자.

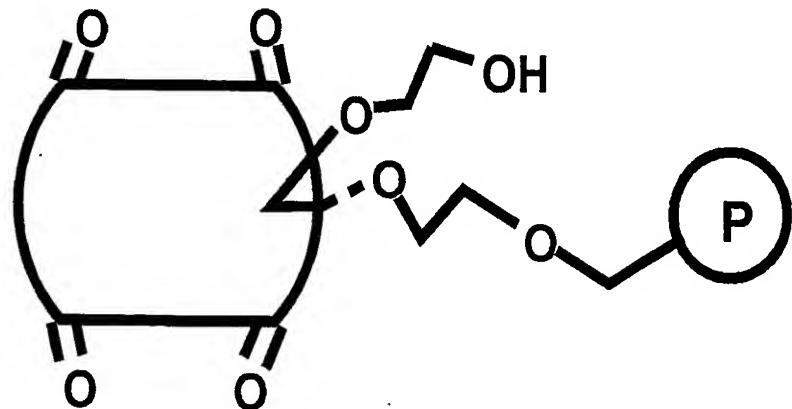
【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 공유결합이 에테르결합, 설파닐결합, 아미노결합, 에스테르결합, 아미드 결합, 티오아미드결합, 또는 우레아 결합인 것을 특징으로 하는 고분자.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 하기 화학식 2의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자:

<화학식 2>

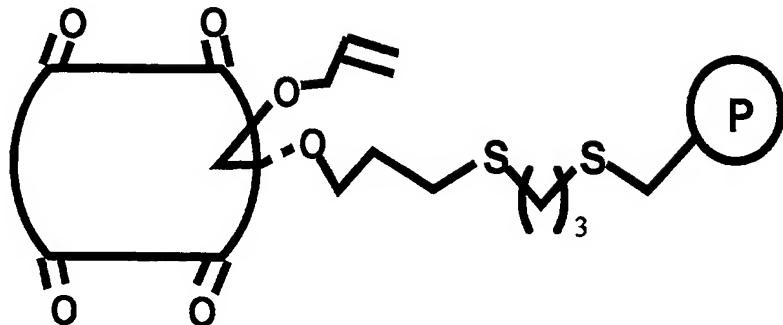


상기 식중, 고분자 P는 고분자 잔기를 나타낸다.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 하기 화학식 3의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자:

<화학식 3>

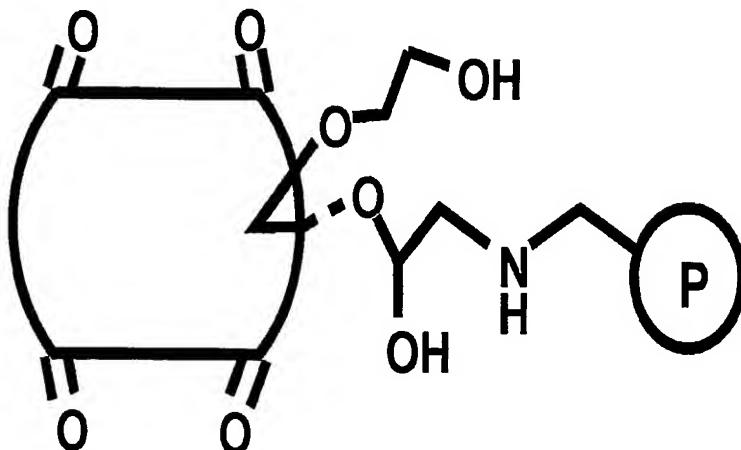


식중 P는 고분자 잔기를 나타낸다.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 하기 화학식 4의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자:

<화학식 4>



상기 식중 P는 고분자 잔기를 나타낸다.

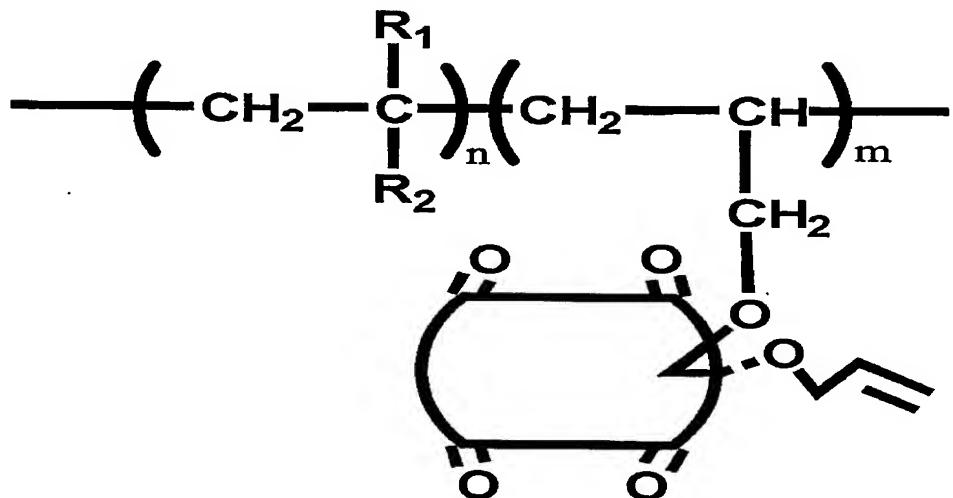
【청구항 9】

상기 제1항에 따른 쿠커비투릴 유도체와 탄소원자수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기를 포함하는 단분자를 공중합 반응시켜 얻어지는 것을 특징으로 하는 고분자.

【청구항 10】

제9항에 있어서, 하기 화학식 5의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자:

<화학식 5>



상기 식중 n 및 m 은 단분자의 개수를 의미하며, n 은 100 내지 10000의 정수를 나타내고, m 은 10 내지 5000의 정수를 나타내며, R_1 과 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 카르복실기, 탄소수 4 내지 30의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기, 탄소수 1 내지 20의 치환 또는 비치환된 알킬기, 할로겐원자, 시아노기, 아미노기, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 아미노알킬기, 하이드록시기, 탄소수 1 내지 10의 치환 또는 비치환된 하이드록시알킬기, 탄소수 3 내지 10의 알케닐기, 수소를 나타낸다.

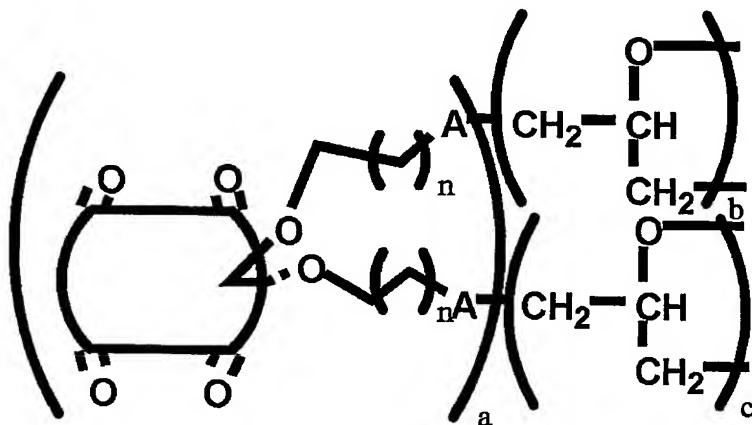
【청구항 11】

제10항에 있어서, 제1항에 따른 상기 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(R_1 =알릴옥시기)와 탄소원자수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기를 포함하는 단분자의 공중합 반응으로 얻어지는 것을 특징으로 하는 고분자.

【청구항 12】

제9항에 있어서, 하기 화학식 6의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 고분자:

<화학식 6>



상기 식에서 A는 NH 또는 O이고 $n=1$ 내지 8이며, a는 10 내지 2000 이하의 정수이며, b와 c는 100 내지 10,000의 정수를 각각 나타낸다.

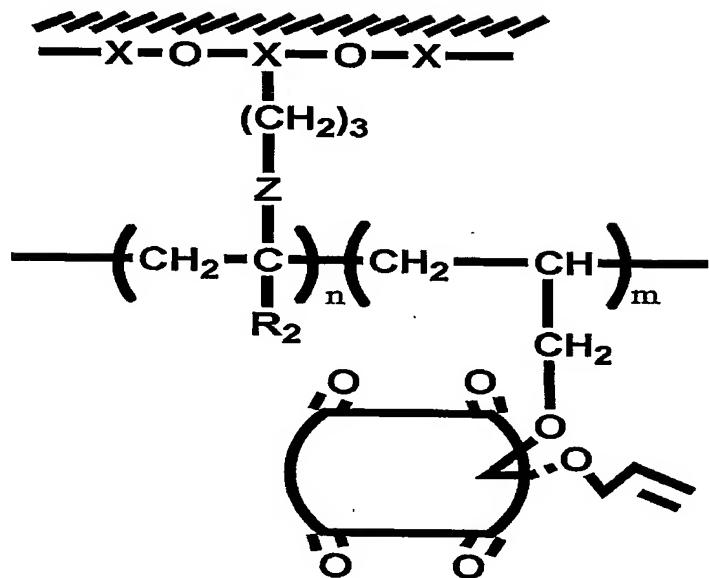
【청구항 13】

제12항에 있어서, 상기 제1항에 따른 화학식 1의 쿠커비투릴 유도체(R_1 은 C_2-C_9 의 알킬기)를 갖는 아미노알킬옥시 또는 하이드록시알킬옥시기)와 에피클로로히드린이나 에피브로모히드린과 염기하에서 공중합 반응을 통하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 고분자.

【청구항 14】

하기 화학식 7의 고분자:

<화학식 7>



상기 화학식에서 n 과 m 은 상기 고분자에서 반복되는 단분자의 개수로서 n 은 100 내지 10000의 정수를 나타내며 m 은 10 내지 5000의 정수를 나타내고, Z 는 아미드, 에스테르, 에테르, 우레아, 티오우레아, 아민, 또는 에테르 결합을 나타내며, R_2 는 각각 C_1 내지 C_{10} 의 치환 또는 비치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 또는 비치환된 아릴기, 카르복실산, C_4 내지 C_{30} 의 치환 또는 비치환된 헤테로사이클기, 또는 수소를 나타내며, X 는 Si , Al , 또는 Ti 이다.

【청구항 15】

상기 제14항에 따른 화학식 7의 고분자가 유리솜, 여과지 또는 셀룰로오즈에 공유결합으로 연결된 것을 특징으로 하는 필터 재료.

【청구항 16】

컬럼관에 탄소원자수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기가 있는 단분자와 상기 제1항에 따른 상기 화학식 1에서 R_1 이 알릴옥시기인 알릴옥시쿠커비투릴을 용매에 녹여 용액을 제조하는 단계; 및

얻어진 용액에 포로젠(porogen)을 가하고, 전체 반응물질에 대비 0.2 내지 5%의 질량비에 해당하는 라디칼 개시제를 넣은 후 한쪽 끝을 밀봉한 컬럼관에 넣은 후, 다른 쪽 끝을 밀봉하여 60 내지 80°C의 온도에서 15 내지 30시간 동안 교반후 세척하는 단계에 의하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 모노리틱 컬럼.

【청구항 17】

제16항에 있어서, 상기 단분자가 아크릴아미드, 아크릴산, 메타아크릴산, 메타크릴아미드, 비닐피롤리디논, 스티렌, 메틸렌비스아크릴아미드 및 메타아크릴부틸에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 모노리틱 컬럼.

【청구항 18】

제16항에 있어서, 상기 포로젠이 C_2-C_{18} 의 일차알콜, 메틸렌클로라이드, 또는 클로로포름인 것을 특징으로 하는 모노리틱 컬럼.

【청구항 19】

제16항에 있어서, 상기 라디칼 개시제가 AIBN, $K_2S_2O_8$, 암모늄퍼설페이트, 또는 벤조일퍼옥시드인 것을 특징으로 하는 모노리틱 컬럼.

【청구항 20】

모세관의 내부에 탄소원자수 3 내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기를 포함하는 실란을 아세톤에 녹여 10 내지 30분간 흘려준 후 양끝을 봉입하고, 10 내지 30시간동안 방치하는 단계; 및

상기 모세관의 내부를 아세톤과 물로 세척한 후 라디칼 개시제와 탄소원자수 3내지 20의 치환 또는 비치환된 알케닐기를 포함하는 단분자, 제1항에 따른 상기 화학식 1의 화합물에서 R_1 이 알릴옥시기인 알릴옥시쿠커비투릴을 물 또는 물과 아세톤의 혼성용매에 녹여 봉입한 후, 모세관의 양쪽 끝을 막고 상온에서 10 내지 30시간 동안 중합반응시킨 후 세척하는 단계에 의하여 얻어지는 것을 특징으로 하는 모노리틱 컬럼.

【청구항 21】

제20항에 있어서, 상기 단분자가 아크릴아미드, 아크릴산, 메타아크릴산, 메타크릴아미드, 비닐피롤리디논, 스티렌, 메틸렌비스아크릴아미드 및 메타아크릴부틸에스테르로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 모노리틱 컬럼.

【청구항 22】

제20항에 있어서, 상기 라디칼 개시제가 AIBN, $K_2S_2O_8$, 암모늄퍼설페이트, 또는 벤조일퍼옥시드인 것을 특징으로 하는 모노리틱 컬럼.

【청구항 23】

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 고분자를 채용한 것을 특징으로 하는 컬럼 크로마토그래피용 정지상.